

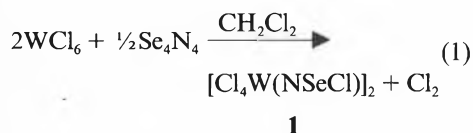
Se₄N₄ als präparatives Reagens: Synthese von Chlorselenonitren-Komplexen des Wolframs**

Jörg Adel, Aida El-Kholi, Wolfgang Willing, Ulrich Müller und Kurt Dehnicke*

Abstract: [WCl₄(NSeCl)]₂ (**1**) is synthesized by the reaction of Se₄N₄ with tungsten hexachloride in boiling dichloromethane. The complex **1** reacts with tetraphenylphosphonium chloride forming brown crystals of Ph₄P[WCl₄(NSeCl)] (**2**) from CH₂Cl₂ solutions. The monoclinic crystals (space group C 2) are twinned in a way that renders the crystal structure determination rather difficult as the monoclinic angle of $\beta = 91^\circ$ causes many reflexions of the two twins to lie closely together. Nevertheless, it was possible to elucidate essential features of the structure.

Tetraselenetetranitrid, Se₄N₄, hat bisher wegen seiner ausserordentlichen Brisanz und wegen seiner Unlöslichkeit in allen Lösungsmitteln noch keine präparative Anwendung gefunden^[1]. Dies steht im Gegensatz zu der vielseitigen Chemie von S₄N₄, dessen Struktur und Bindungsverhältnisse denen von Se₄N₄ sehr ähnlich sind^[2].

Wir fanden nun in der Umsetzung von Tetraselenetetranitrid mit Wolframhexachlorid in siedendem Dichlormethan eine erste präparative Anwendung von Se₄N₄, über die wir im folgenden berichten. Die Reaktion (1) verläuft mit praktisch vollständigem Stoffumsatz:



Dazu werden etwa 0.5 g im Vakuum getrocknetes Tetraselenetetranitrid in einem Kölbchen vorgelegt, mit CH₂Cl₂ überschichtet und das Wolframhexachlorid mittels einer Extraktionsfritte im Umlaufverfahren langsam mit CH₂Cl₂ hineingespült. Keinesfalls darf man das vorgelegte Se₄N₄ mechanisch belasten, etwa durch eine Rührvorrichtung. Nach 4 h ist Reaktion (1) beendet.

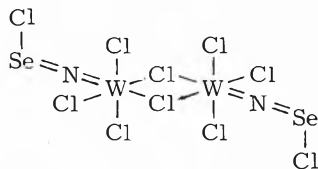
Das Produkt **1** ist ein rotbraunes, diamagnetisches, sehr feuchtigkeitsempfindliches, aber nicht explosives Kristallpulver. Sein IR-Spektrum (Tabelle 1) hat grosse

Tabelle 1. IR-Spektren des zweikernigen Komplexes **1** und des einkernigen Anions von **2** (Nujolverreibungen).

[Cl ₄ W(NSeCl)] ₂ (1)		[Cl ₃ W(NSeCl)] [⊖]		Zuordnung
$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	Int. ^{a)}	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	Int.	
1060	st	1011	m	$\nu_{\text{as}} \text{WNSe}$
410	w	408	w-m	ν_{SeCl}
385	Sh	368	w	
350	vst	349	m	$\nu \text{WCl}_{\text{terminal}}$
330	Sh	325	vst	
280	w			$\nu \text{WCl}_2\text{W}$
250	w			$\nu \text{WCl}_{\text{trans}}$
		225	w	

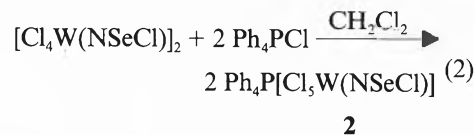
a) vst = sehr stark, st = stark, m = mittel, w = schwach, Sh = Schulter.

Ähnlichkeit mit dem der entsprechenden Chlorthionitrenverbindung [Cl₄W(NSCl)]₂, deren Struktur kristallographisch gesichert ist^[3]. Wir nehmen daher auch für den neuen Komplex **1** eine analoge Struktur an:



Charakteristisch ist eine starke Absorption bei 1060 cm⁻¹, die wir $\nu_{\text{as}} \text{WNSe}$ zuordnen. Sie ist nahezu frequenzgleich mit $\nu_{\text{as}} \text{WNS}$ in [Cl₄W(NSCl)]₂ (1058 cm⁻¹)^[3]. Die SeCl-Valenzschwingung beobachten wir als schwache Bande bei 410 cm⁻¹, somit in einem Bereich, in dem sie auch bei zahlreichen anderen SeCl-Verbindungen angetroffen wird^[4]. Im Bereich der WCl-Valenzschwingungen treten sowohl Banden im charakteristischen Bereich für terminale W-Cl-Gruppen als auch im Bereich für WCl₂W-Brücken auf (Tabelle 1), was mit dem Strukturvorschlag in Einklang ist.

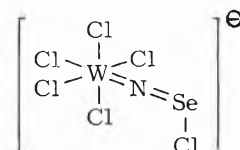
Mit Tetraphenylphosphoniumchlorid lässt sich **1** in siedendem Dichlormethan unter Lösen der Chlorobrücken zu Pentachloro(chlorselenonitren)wolframat(vi) umsetzen:



Das Salz **2** löst sich mit brauner Farbe in CH₂Cl₂; Zugabe von Tetrachlormethan und Abkühlen führt zu braunen Kristallnadeln, die im trockenen Zustand wegen der hydrophoben Eigenschaften der Ph₄P[⊖]-Ionen kaum mehr feuchtigkeitsempfindlich sind. Im IR-Spektrum von **2** (Tabelle 1) ist $\nu_{\text{as}} \text{WNSe}$ als Folge der negativen Ladung des [Cl₃W(NSeCl)][⊖]-Ions gegenüber **1** langwellig nach 1011 cm⁻¹ verschoben; entsprechendes gilt für die mittlere Lage der WCl-Valenzschwingungen. Anstelle der WCl₂W-Brückenvalenzschwingungen tritt nunmehr eine sehr langwellige WCl-Valenzschwingungsbande bei 225 cm⁻¹ auf (*trans*-Einfluss des NSeCl-Liganden). Dieser Befund ist auch in Einklang mit den kristallographischen Ergebnissen.

Die Kristallstrukturbestimmung von **2** mittels Röntgenbeugung erwies sich als ausserordentlich schwierig, weil die Kristalle immer in einer besonderen Weise verzwilligt sind. **2** kristallisiert monoklin: $a = 1780.3(5)$, $b = 714.1(7)$, $c = 2222(1)$ pm; $\beta = 91.0(1)^\circ$; Raumgruppe C2; $Z = 4$.

Das Zwillingselement [100] und der fast bei 90° liegende monokline Winkel täuschen zunächst rhombische Symmetrie entsprechend der Raumgruppe C 22₁ vor. Die Reflexe 0kl bzw. 0k $\bar{l}$ der beiden Zwillingsindividuen fallen exakt zusammen, die Reflexe hkl bzw. h $\bar{k}l$ sind um so weiter voneinander getrennt, je grösser h ist, aber bis etwa $h = 4$ sind sie nicht getrennt messbar, d. h. von $h = 1$ bis $h = 4$ sind sie scheinbar immer breiter. Zur Messung am Diffraktometer erfordert dies eine speziell angepasste Messroutine^[5]. Da uns diese noch nicht zur Verfügung steht, enthält der zunächst erhaltene Datensatz systematische Messfehler. Aus diesem Grunde konnte die Struktur vorerst nur recht ungenau bestimmt werden, das Strukturprinzip ist jedoch erkennbar. Danach sind zwei kristallographisch unabhängige Ph₄P[⊖]-Ionen vorhanden, die sich jeweils auf einer zweizähligen Achse befinden, sowie [WCl₃(NSeCl)][⊖]-Ionen mit folgendem Aufbau^[6]:



Die Lage des N-Atoms konnte zwar noch nicht ermittelt werden, der Abstand W...Se von 353 pm passt aber zu einer W=N=Se-Gruppe; nimmt man für W=N eine Bindungslänge wie in [WCl₄NSCl]₂ von 176 pm an^[3], so ergibt sich für N=Se eine Bindungslänge von 177 pm, die derjenigen in Se₄N₄ entspricht^[7]. Der Bindungswinkel NSeCl beträgt ca. 92°.

Die Packung im Kristall leitet sich vom Strukturtyp des Ph₄BiClO₄ ab, dessen

* Korrespondenz: Prof. Dr. K. Dehnicke
Fachbereich Chemie der Universität Marburg
Hans Meerwein-Strasse, D-3550 Marburg 1
(Bundesrepublik Deutschland)

** Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Symmetrie von $I\bar{4}$ auf C2 bei Verdoppelung der Elementarzelle erniedrigt ist^[8]; wie bei diesem Strukturtyp sind die $\text{Ph}_4\text{P}^\oplus$ -Ionen säulenartig in Richtung b gestapelt. Die Lage der Atome entspricht weitgehend derjenigen in $\text{Ph}_4\text{P}[\text{MoOCl}_4(\text{OCHNMe}_2)]$ ^[9]; diese Verbindung hat auch sehr ähnliche Gitterkonstanten, als Raumgruppe wurde C 222₁ angegeben, und für das Anion wurde eine Fehlordnung gefunden, die sich auch für 2 ergibt, wenn man beide Zwillingsindivi-

duen in eine Struktur projiziert. Es könnte sein, dass auch in diesem Fall monokline Zwillinge von der gleichen Art wie bei 2 vorliegen und die rhombische Symmetrie nur vorgetäuscht ist.

Eingegangen am 14. Dezember 1987 [FC 124]

- [1] *Gmelin-Handbuch der Anorganischen Chemie*, 8. Aufl., *Selenium, Suppl. B1*, Springer, Berlin (1981).
[2] *Gmelin-Handbuch der Anorganischen Chemie*, 8. Aufl., *Sulfur-Nitrogen Compounds, Part 2*, Springer, Berlin (1985).

- [3] U. Kynast, U. Müller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 508 (1984) 26.
[4] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke: *Schwingungsfrequenzen I*, Thieme, Stuttgart (1981).
[5] H. Henke, *Acta Crystallogr. A* 43 (1987) C-271.
[6] Lagen der Schweratome: W 0.2261(3), 0, 0.2508(3); Se 0.1430(6), 0.446(1), 0.234(1); P(1) 0, 0.249(4), 0; P(2) 0.5, 0.241(6), 0.5.
[7] H. Bärnighausen, T. von Volkmann, J. Jander, *Acta Crystallogr.* 14 (1961) 1079; 15 (1962) 615; *Angew. Chem.* 77 (1965) 96; *Acta Crystallogr.* 21 (1966) 571.
[8] U. Müller, *Acta Crystallogr. B* 36 (1980) 1075.
[9] D. Fenske, K. Jansen, K. Dehnicke, *Z. Naturforsch. B* 41 (1986) 523.